

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/024840 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 201/00, 5/08,
C09J 201/00, E04C 5/08, E04G 21/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/006981

(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-267227 2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002) JP

中浜町10番地1 神鋼鋼線工業株式会社内 Hyogo (JP).
白濱 昭二 (SHIRAHAMA, Shoji) [JP/JP]; 〒660-0091 兵
庫県 尼崎市 中浜町10番地1 神鋼鋼線工業株式会
社内 Hyogo (JP). 小林 利男 (KOBAYASHI, Toshio) [JP/JP];
〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦580-32 三井化学
株式会社内 Chiba (JP). 青山 一郎 (AOYAMA, Ichirou)
[JP/JP]; 〒234-0056 神奈川県 横浜市 港南区野庭町434
Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒
530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号 ニチ
メンビル2階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 神鋼鋼
線工業株式会社 (SHINKO WIRE CO., LTD.) [JP/JP];
〒660-0091 兵庫県 尼崎市 中浜町10番地1 Hyogo (JP).
三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.)
[JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目5番2
号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 誠一郎
(HIRATA, Seiichiro) [JP/JP]; 〒660-0091 兵庫県 尼崎市

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR STRESSING MATERIAL FOR PRESTRESSED CONCRETE

(54) 発明の名称: プレストレストコンクリート緊張材用塗布組成物

(57) Abstract: A coating composition which is to be applied to the surface of a stressing material for prestressed concrete. It comprises an oxidation-curing type resin modified with a fatty acid and a metal catalyst accelerating the curing of the resin and in which the curing time of the resin has been regulated so that the stressing material for prestressed concrete can produce its stressing effect after the lapse of 30 days from concrete casting. The coating composition for PC stressing materials hardly irritates the skin and can be used safely. It enables effective stressing even after concrete curing when applied even to large concrete structures. It further has excellent storage stability.

(57) 要約: プレストレストコンクリート緊張材の表面に塗布して用いられる組成物であって、この組成物は、脂肪酸で変性された酸化硬化型樹脂および当該樹脂の硬化を促進する金属触媒を含むものであり、コンクリート打設後30日以降にプレストレストコンクリート緊張材による緊張が発揮できるようにその硬化時間が調整されたものとすることによって、皮膚刺激性が殆ど無く安全に使用できると共に、大型コンクリート構造物に適用した場合においてもコンクリートの硬化後においても効果的に緊張でき、しかも貯蔵安定性にも優れたPC緊張材用塗布組成物を開示する。

WO 2004/024840 A1

明 細 書

プレストレストコンクリート緊張材用塗布組成物

技術分野

本発明は、プレストレストコンクリート（ＰＣ）のポストテンション工法において、緊張材として用いられるＰＣ鋼材等の表面に、防錆、防食およびコンクリートとの一体化の目的で塗布される塗布組成物に関するものである。

背景技術

各種建築物に用いられるコンクリートは、引張力に弱いという欠点があるので、こうした特性を補ったものとして、ＰＣ緊張材を用いてコンクリートに予め圧縮力を加えて耐引張力を向上したコンクリート（プレストレストコンクリート）が知られている。またこうしたプレストレストコンクリートを製造する方法としては、代表的なものとしてポストテンション工法が知られている。

このポストテンション工法によってプレストレストコンクリートを製造するには、通常次のようにして行われている。即ち、コンクリート打設前にコンクリート内にシースを配設しておき、このシース材の中にＰＣ緊張材（ＰＣ鋼線、ＰＣ鋼撚線、ＰＣ硬鋼線、ＰＣ鋼棒、連続繊維等）を挿入し、コンクリート硬化後にＰＣ緊張材を緊張器によって緊張させる。その後、ＰＣ緊張材の防錆

、防食、およびコンクリートとの付着や一体化を目的として、シース材とP C緊張材との間にセメントミルク等を注入するようにしている。

しかしながらこの方法では、P C緊張材をシース材に挿入することや、セメントミルク等を注入する作業が非常に煩雑であり、多大な時間と労力を必要としてコストアップを招くという欠点がある。しかも、挿入されたP C緊張材とシース材との間隙は非常に狭く、またP C緊張材は曲線状に配筋されるので、セメントミルク等をシース材全長に亘って完全に注入することは困難であり、不完全に注入された領域で緊張材が腐食するという恐れもある。

上記の様な問題を解決するために、緊張材の表面に塗布材料を予めコーティングしておく方法が提案されている（例えば、特公平3-28551号、特公昭53-47609号等）。これらの方法は、大別して（1）防錆や防食効果を発揮させるもの、（2）防錆や防食と共にコンクリートと緊張材との付着を生じさせない為のものの2種類がある。

このうち上記（1）の例としては、緊張材としてのP C鋼材の表面に塗布材料であるエポキシ樹脂を静電塗布する方法が代表的なものとして挙げられる。しかしながらこうした方法では、防錆や防食には効果が発揮されるにしても、塗布材料が緊張材表面で完全に硬化した状態となるので、ポストテンション工法で使用するには、通常のポストテンション工法と同様にシース材中に緊張材を挿入したり、コンクリートと緊張材とを一体化するためのグラウト作業が必要となり、コストアップの問題は

依然として解消できない。

一方、上記（２）の例としては、緊張材としてのＰＣ鋼材の表面に塗布材料であるグリースを塗布し、それをポリエチレン等のシース材で被覆した所謂アンボンド用ＰＣ鋼材を用いる方法が挙げられる。この方法では、コンクリート打設前に上述のアンボンド用ＰＣ鋼材を配筋し、コンクリート硬化後にそのＰＣ鋼材を緊張して施工するが、その施工に当たってはＰＣ鋼材を緊張した時に、コンクリートとＰＣ鋼材との間に流動性のグリースがあるので、緊張力がＰＣ鋼材の全長に亘って伝達されるという特徴を有するものである。このために、通常のポストテンション工法で用いられる金属製のシース材が不要となり、その結果シース材への緊張材の挿入の必要も無く、またセメントミルク等を注入するグラウト作業も不要になって、通常のポストテンション工法において欠点であったコストアップの問題は解消できることになる。

しかしながらこの方法では、塗布材料であるグリースが硬化しないものであって、緊張材とコンクリートとの間は永久に付着しないので、コンクリートの曲げ耐力や疲労強度が劣るという欠点がある。

上記のようなアンボンド用ＰＣ鋼材を用いる方法における欠点を解消する技術として、塗布材料である熱硬化性組成物を未硬化の状態でＰＣ鋼材表面に塗布しておき、上記アンボンド用ＰＣ鋼材の場合と同様の方法で施工し、ＰＣ鋼材を緊張した後に高周波加熱などの手段で鋼材を加熱することによって、それに塗布された熱硬化性の組成物を硬化させ、ＰＣ鋼材とコンクリートを付着す

るような方法も提案されている。しかしながら、こうした技術では、緊張した緊張材を加熱することになるので、加熱による緊張材の強度低下という事態を招く恐れがあり、非常に危険であるという問題がある。しかも、大型のコンクリート構造物中における所定の材料領域だけを精度良く加熱することは困難であり、全長に亘って完全に付着させることができないという欠点がある。

こうした問題を解決するという観点から、例えば特公平 8 - 1 1 7 9 1 号には、硬化時間を調整した塗布材料（硬化性塗布組成物）を P C 緊張材の表面に塗布する技術も提案されている。

この技術では、上記のような問題を生じさせることなく、P C 緊張材の防錆、防食効果を発揮させると共に、コンクリートと P C 緊張材との付着力も確保するものである。また、この技術で用いられる硬化性組成物としては、液状エポキシ樹脂を主成分とすると共に、ジヒドラジド類、ジフェニルジアミノスルホン、ジシアンジアミド、イミダゾールおよびその誘導体等の潜在性硬化剤を配合し、必要によって第 3 級アミン化合物などの硬化促進剤を含有させたものが使用されている。

こうした技術の開発によって、P C 緊張材としての効果を有効に発揮できたのであるが、この技術によっても解決すべき若干の問題が残されている。上記硬化性組成物の主成分として用いられる液状エポキシ樹脂や、必要によって添加されるアミン化合物はいずれも皮膚刺激性があり、塗布作業時や P C 緊張材埋設作業時において作業者にカブレが生じるという問題がある。また、大型コンクリート構造物の場合には、コンクリート打設後の発

熱温度が90℃を超えることになり、また長時間高温保持した状態となるので、硬化性塗布組成物が硬化を開始してしまい、コンクリート硬化後にはPC緊張材を緊張させることができない場合が生じる。

一方、コンクリート硬化時の発熱が高温でも使用できるものとして、エポキシ樹脂と湿気硬化性硬化剤を含む硬化性塗布材料をPC緊張材表面に塗布することによって、高温でも硬化時間を調整しつつ使用できる技術も提案されている（例えば、特開2000-281967号）。また、この技術では、上記湿気硬化性硬化剤としてケチミンが使用されている。

上記ケチミンは、水分と反応して硬化剤を生成するものであるが、工業的に製造されるケチミンはケトン類で1級アミン類をブロックしたものであり、このブロック化率が80～90%程度であるので、活性アミンが10～20%程度残存することになる。即ち、この技術においては、用いる硬化性組成物は液状エポキシ樹脂およびケチミンを使用しており、このケチミンにおいても皮膚刺激性の強い物質であり、作業者にカブレが生じるという問題は解消されない。また、この硬化性塗布材料では、残存した活性アミンによって徐々に増粘することになるので、貯蔵安定性が十分でないという欠点もある。貯蔵安定性が十分でない硬化性塗布組成物では、製造段階からPC緊張材への塗布までの期間中に反応によって増粘してしまい、塗布作業性が悪くなったり、製品ライフが短くなるという問題が生じることになる。

本発明はこうした状況の下になされたものであって、その目的は、皮膚刺激性が殆ど無く安全に使用できると

共に、大型コンクリート構造物に適用した場合においてもコンクリートの硬化後においても効果的に緊張でき、しかも貯蔵安定性にも優れたPC緊張材用塗布組成物を提供することにある。

発明の開示

上記の目的を達成し得た本発明のPC緊張鋼材用塗布組成物とは、プレストレストコンクリート緊張材の表面に塗布して用いられる組成物であって、この組成物は、脂肪酸で変性された酸化硬化型樹脂および当該樹脂の硬化を促進する金属触媒を含むものであり、コンクリート打設後30日以降にプレストレストコンクリート緊張材による緊張が発揮できるようにその硬化時間が調整されたものである点に要旨を有するものである。

この組成物においては、更に充填剤を含有させることができる。また、変性の為に使用する脂肪酸は、ヨウ素価が50以上であるものが好ましい。尚、本発明における「酸化硬化型樹脂」とは、空気中の酸素で酸化重合を受けて網目構造を形成する樹脂を意味する。

本発明のPC緊張鋼材用塗布組成物において、組成物中に酸化硬化型樹脂の硬化を促進する為に組成物中に含有される金属触媒としては、ナフテン酸塩および／またはオクチル酸塩が好ましいものとして挙げられる。この金属触媒は、酸化硬化型樹脂に対して、金属分換算で0.05～0.5質量%の割合で含有させることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、上記目的を達成することのできる P C 緊張材用塗布組成物の実現を目指して様々な角度から検討した。その結果、上記の組成物を構成する素材として皮膚刺激性の無い酸化硬化型樹脂を調製し、これに金属触媒を含有させて、コンクリートの打設後 30 日以降に緊張材の緊張ができるように硬化時間を調整した組成物を P C 緊張材用塗布組成物として用いれば、上記目的が見事に達成されることを見出し、本発明を完成した。

本発明で塗布組成物を構成する成分である酸化硬化型樹脂としては、1 分子中に酸化重合し得る脂肪酸を 1 個以上導入したものであれば、特に限定されるものではないが、例えば下記 (a) ~ (c) のものが挙げられる。

(a) 油変性アルキッド樹脂

(b) 脂肪酸変性エポキシ樹脂

(c) 油変性ウレタン樹脂

上記 (a) ~ (c) を製造する際に使用される中性油、多価アルコール、多塩基酸、イソシアネート類については、特に限定されるものではないが、用いる脂肪酸としては、亜麻仁油脂肪酸、しなきり油脂肪酸、サフラワ一油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ぬか油脂肪酸、綿実油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸、椰子油脂肪酸等が挙げられる。このうち樹脂の硬化性を考慮すれば、脂肪酸のヨウ素価は 50 以上であることが好ましい。即ち、脂肪酸のヨウ素価が 50 未満になると、酸化硬化型樹脂における不飽和結合の数が少なくなると、硬化性が遅くなるという不都合を招く恐れがある。

本発明の塗布組成物では、酸化硬化型樹脂に金属触媒を適切な割合で配合することによって、酸化硬化型樹脂の硬化性（硬化時間）を調整することができるが、このとき用いる金属触媒としては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸リチウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸ジルコニウム等のナフテン酸塩や、オクチル酸コバルト、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸銅、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸アルミニウム、オクチル酸第1錫等のオクチル酸塩等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

金属触媒の含有量は酸化硬化型樹脂に対して、金属分換算で0.05～0.5質量%の範囲であることが好ましい。即ち、金属触媒の含有量が0.05質量%未満になると、酸化硬化型樹脂の硬化性が遅くなり、0.5質量%を超えると硬化性が速くなる。

本発明の塗料組成物には、粘度調整やチクソ性調整の為に、必要によって各種の充填材を含有させることができる。こうした充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、シリカ、アエロジル（超微粒子無水二酸化ケイ素）、セピオライトおよび着色顔料等が挙げられ、塗料や接着剤に一般的に使用されているものであればいずれも使用できる。また、粘性調整のために、有機溶剤や分散剤、消泡剤等も併用することができる。

本発明の塗布組成物を製造する方法については、特に限定するものではないが、例えば次のような方法が挙げられる。まず、酸化硬化型樹脂に対し、所定量の金属触

媒を含有させ、次いで必要に応じて充填剤を加えてミキサーによって攪拌混合する。混合終了後、真空下にて脱泡を行い塗布材料とする。

本発明の塗布組成物をポストテンション工法で使用する場合には、これをPC緊張材の表面に塗布し、表面および内面に凹凸が形成されたポリエチレンなどの樹脂のシース材で被覆する。コンクリートは、打設後に所定強度に達するまでは2週間程度であり、また緊張までは工事日程により更に2週間程度必要の場合がある。従って、塗布組成物の硬化時間はコンクリート打設後少なくとも30日間は緊張可能なように調整されていることが必要である。また、PC緊張材を緊張した後は、1～2年で硬化するように調整されていることが好ましい。具体的には、酸化硬化型樹脂に対する金属触媒の含有量を調整する他、変性の為に使用される脂肪酸の種類（ヨウ素価）を変更することによって硬化時間を調整することができる。

本発明の塗布組成物による効果を有効に発揮させるためには、塗布組成物の塗布厚みは20 μ m以上であることが好ましい。この塗布厚みが20 μ m未満になると、緊張時にPC鋼材とコンクリートまたはシース材との間の縁切が十分でなくなり、摩擦係数が大きくなるからである。また、塗布方法については、PC緊張材表面に均一に塗布できれば、特に限定するものではないが、例えば樹脂の満たされた樹脂ボックスに鋼材を通過させ、樹脂ボックスの出口に設けられた、塗布後の径と同じ径の穴によって余分な樹脂が取り除かれた計画された量の樹脂を均一に塗布する方法が挙げられる。

実施例

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

[酸化硬化型樹脂の調製例 1]

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 2000 ml の 4 つ口フラスコに、エポキシ樹脂 R 1 4 0 [三井化学(株)製]: 409.7 g、亜麻仁油脂肪酸: 589.8 g、ジメチルエタノールアミン: 0.5 g を入れ、窒素雰囲気下 100℃で 45 時間反応を行った。得られた樹脂の酸価を測定したところ、0.3 mg KOH/g であり、脂肪酸による変性反応が終了したことを確認した。

[酸化硬化型樹脂の調製例 2]

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 2000 ml の 4 つ口フラスコに、エポキシ樹脂 R 1 4 0 [三井化学(株)製]: 395.6 g、大豆油脂肪酸: 603.9 g、ジメチルエタノールアミン: 0.5 g を入れ、窒素雰囲気下 100℃で 45 時間反応を行った。得られた樹脂の酸価を測定したところ、0.3 mg KOH/g であり、脂肪酸による変性反応が終了したことを確認した。

[酸化硬化型樹脂の調製例 3]

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた 2000 ml の 4 つ口フラスコに、エポキシ樹脂 R 1 4

0 [三井化学(株)製]: 482.5 g、椰子油脂肪酸: 517.0 g、ジメチルエタノールアミン: 0.5 g を入れ、窒素雰囲気下 100℃ で 45 時間反応を行った。得られた樹脂の酸価を測定したところ、0.3 mg KOH/g であり、脂肪酸による変性反応が終了したことを確認した。

[塗布組成物の製造例 1]

上記調製例 1 で得られた酸化硬化型樹脂: 539.9 g、6% ナフテン酸コバルト: 0.45 g、6% ナフテン酸マンガン: 0.45 g、15% ナフテン酸鉛: 1.8 g、アエロジル: 9.0 g、タルク: 298.5 g、炭酸カルシウム: 149.9 g をミキサーに入れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、作業員 10 名に実際の作業をしたときの皮膚に与える影響を下記の基準で評価した。

(皮膚刺激性の評価)

○: 皮膚刺激性無し

△: 皮膚に赤み発生

×: 皮膚に痒み発生

上記で得られた塗布組成物を、直径: 12.7 mm の PC 鋼材(鋼棒)上に 0.5 ~ 1.0 mm の厚みで塗布し、表面および内面に凹凸が形成されたポリエチレン製のシース材で被覆し、コンクリート中に埋設した。そしてまず 30 日後にコンクリートの中から当該塗布組成物を取り出して、この塗布組成物の粘度を測定し(但し、粘度が測定できる柔らかさを保持している場合)、1.5 年後に再びコンクリート中から塗布組成物を取り出し、

この塗布組成物の硬度を測定した。また、この塗布組成物をガラス製密閉容器に入れて、23℃の恒温室にて保存して貯蔵安定性を、経時による粘度変化によって評価した。このとき、30日後および1.5年後の粘度はブルックフィールド粘度計で、貯蔵安定性における粘度はEH型粘度計で夫々測定した。

〔塗布組成物の製造例2〕

上記調製例1で得られた酸化硬化型樹脂：538.4g、6%ナフテン酸コバルト：0.9g、6%ナフテン酸マンガン：0.9g、15%ナフテン酸鉛：3.6g、アエロジル：9.0g、タルク：297.7g、炭酸カルシウム：149.5gをミキサーに入れて30分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例1と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例1と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

〔塗布組成物の製造例3〕

上記調製例1で得られた酸化硬化型樹脂：535.5g、6%ナフテン酸コバルト：1.8g、6%ナフテン酸マンガン：1.8g、15%ナフテン酸鉛：7.2g、アエロジル：9.0g、タルク：296.1g、炭酸カルシウム：148.7gをミキサーに入れて30分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例1と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例1と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

[塗布組成物の製造例 4]

上記調製例 2 で得られた酸化硬化型樹脂 : 538.4 g、6 % ナフテン酸コバルト : 0.9 g、6 % ナフテン酸マンガン : 0.9 g、15 % ナフテン酸鉛 : 3.6 g、アエロジル : 9.0 g、タルク : 297.7 g、炭酸カルシウム : 149.5 g をミキサーに入れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

[塗布組成物の製造例 5]

上記調製例 2 で得られた酸化硬化型樹脂 : 535.5 g、6 % ナフテン酸コバルト : 1.8 g、6 % ナフテン酸マンガン : 1.8 g、15 % ナフテン酸鉛 : 7.2 g、アエロジル : 9.0 g、タルク : 296.1 g、炭酸カルシウム : 148.7 g をミキサーに入れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

[塗布組成物の製造例 6]

上記調製例 1 で得られた酸化硬化型樹脂 : 541.03 g、6 % ナフテン酸コバルト : 0.09 g、6 % ナフテン酸マンガン : 0.09 g、15 % ナフテン酸鉛 : 0.36 g、アエロジル : 9.0 g、タルク : 299.20 g、炭酸カルシウム : 150.23 g をミキサーに入

れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

〔塗布組成物の製造例 7〕

上記調製例 1 で得られた酸化硬化型樹脂：513.4 g、6 % ナフテン酸コバルト：8.6 g、6 % ナフテン酸マンガン：8.6 g、15 % ナフテン酸鉛：34.3 g、アエロジル：8.6 g、タルク：283.9 g、炭酸カルシウム：142.6 g をミキサーに入れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

〔塗布組成物の製造例 8〕

上記調製例 3 で得られた酸化硬化型樹脂：538.4 g、6 % ナフテン酸コバルト：0.9 g、6 % ナフテン酸マンガン：0.9 g、15 % ナフテン酸鉛：3.6 g、アエロジル：9.0 g、タルク：297.7 g、炭酸カルシウム：149.5 g をミキサーに入れて 30 分攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

〔塗布組成物の製造例 9〕

エポキシ樹脂 [「R 1 4 0」三井化学 (株) 製]: 5 9 8 . 8 g、ケチミン [「エピキュア H 3」ジャパンエポキシレジン (株) 製]: 5 9 . 9 g、酸化カルシウム: 2 9 9 . 4 g、ベンジルアルコール: 4 1 . 9 g をミキサーに入れて 3 0 分間攪拌混合した後減圧下で脱泡を行い、塗布組成物を得た。この組成物の皮膚刺激性について、上記製造例 1 と同様にして評価した。また得られた塗布組成物に対して、上記製造例 1 と同様にして、粘度、硬度および貯蔵安定性を評価した。

上記各塗布組成物の配合割合を一括して下記表 1 に示す。また、各塗布組成物の粘度、硬度および貯蔵安定性を一括して下記表 2 に示す。また、各塗布組成物を使用したときの皮膚刺激性を下記表 3 に示す。

表 1

配合量	製造例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
酸化硬化型樹脂 (g) 調製例 1	539.9	538.4	535.5	—	—	541.03	513.4	—	—
酸化硬化型樹脂 (g) 調製例 2	—	—	—	538.4	535.5	—	—	—	—
酸化硬化型樹脂 (g) 調製例 3	—	—	—	—	—	—	—	538.4	—
エポキシ樹脂 (R140) (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	598.8
6%ナフテン酸コバルト (g)	0.45	0.9	1.8	0.9	1.8	0.09	8.6	0.9	—
6%ナフテン酸マンガン (g)	0.45	0.9	1.8	0.9	1.8	0.09	8.6	0.9	—
15%ナフテン酸鉛 (g)	1.8	3.6	7.2	3.6	7.2	0.36	34.3	3.6	—
アエロジル (g)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.6	9.0	—
タルク (g)	298.5	297.7	296.1	297.7	296.1	299.20	283.9	297.7	—
炭酸カルシウム (g)	149.9	149.5	148.7	149.5	148.7	150.23	142.6	149.5	299.4
ケチミン (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	59.9
ベンジルアルコール (g)	—	—	—	—	—	—	—	—	41.9
脂肪酸ヨウ素価	170~ 185	170~ 185	170~ 185	115~ 140	115~ 140	170~ 185	170~ 185	5~10	—
金属触媒含有量 (%: 対硬化型樹脂)	0.06	0.12	0.24	0.12	0.24	0.012	1.2	0.12	—

表 2

製 造 例	30日 後 粘 度 (Pa·s/25℃)	1.5年 後 硬 度 (D)	貯 蔵 安 定 性	
			製 造 直 後 粘 度 (Pa·s/25℃)	1ヶ月 後 粘 度 (Pa·s/25℃)
1	600	42	65	1.03
2	630	45	63	1.03
3	670	46	67	1.02
4	610	44	61	1.02
5	650	45	65	1.03
6	520	0	62	1.02
7	2500	50	63	2.20
8	500	0	62	1.03
9	2600	48	62	2.15

表 3

製 造 例	皮 膚 刺 激 性 評 価 (人 数)		
	○	△	×
1	10名	0名	0名
2	10名	0名	0名
3	10名	0名	0名
4	10名	0名	0名
5	10名	0名	0名
6	7名	3名	0名
7	8名	2名	0名
8	10名	0名	0名
9	4名	4名	2名

これらの結果から、次の様に考察できる。まず、製造例 1 ～ 5 で製造された塗布組成物は、本発明で規定する要件の全てを満足するものであり、皮膚刺激性が殆どなく、コンクリート打設後 30 日以降で緊張可能であり、しかも 1.5 年後には硬化し、且つ 1 ヶ月後の粘度倍率が低い貯蔵安定性に良い塗布材料が得られていることが分かる。

これに対して、製造例 6 ～ 8 で製造された塗布組成物は本発明で規定するいずれかの要件を満足しないものであり、皮膚刺激性は低いもののいずれかの特性が劣化していることが分かる。また、製造例 9 で製造された塗布組成物は従来のものであり、いずれかの特性が劣化していると共に、皮膚刺激性も高くなっていることが分かる。

即ち、製造例 6 のものでは、貯蔵安定性は優れており、また 30 日後で緊張可能であるが、金属触媒の含有量が少ないので、1.5 年後ではまだ十分に硬化していない。また、製造例 7 のものでは、30 日以降に緊張可能であるが、金属触媒の含有量が多いので、30 日後の粘度倍率が高い貯蔵安定性の劣る塗布組成物である。製造例 8 のものでは、貯蔵安定性は優れており、また 30 日後で緊張可能であるが、脂肪酸のヨウ素価が 50 未満のものであるので、1.5 年後ではまだ十分に硬化していない。一方、製造例 9 のものでは、30 日後で緊張可能であるが、活性アミンにより徐々に反応し増粘するので 30 日後の粘度倍率が高い貯蔵安定性の劣る塗布組成物となっており、また液状エポキシ樹脂とケチミンを使用しているので皮膚刺激性が高くなっている。

産業上の利用可能性

本発明は以上の様に構成されており、皮膚刺激性が殆ど無く安全に使用できると共に、コンクリート打設後 30 日以降でも緊張でき、緊張後は所定時間で硬化し、また貯蔵安定性にも優れた PC 緊張材用塗布組成物が実現できた。こうした特性を発揮することによって、作業時の安全性を確保できると共に、大型コンクリート構造物において、コンクリート打設後の発熱温度が 90℃ を超える場合でも緊張可能であり、緊張材の防錆、防食効果が発揮され、コンクリートと PC 緊張材との間の付着力も十分なものとなる。更に、塗布組成物の貯蔵安定性も良好であるので、使用後の増粘による作業性低下もなくなる上で有用である。

請求の範囲

1. プレストレストコンクリート緊張材の表面に塗布して用いられる組成物であって、この組成物は、脂肪酸で変性された酸化硬化型樹脂および当該樹脂の硬化を促進する金属触媒を含むものであり、コンクリート打設後30日以降にプレストレストコンクリート緊張材による緊張が発揮できるようにその硬化時間が調整されたものであることを特徴とするプレストレストコンクリート緊張材用塗布組成物。

2. 前記組成物が、更に充填材を含むものである請求項1に記載の塗布組成物。

3. 前記脂肪酸のヨウ素価が50以上である請求項1に記載の塗布組成物。

4. 前記金属触媒が、ナフテン酸塩および／またはオクチル酸塩である請求項1に記載の塗布組成物。

5. 前記脂肪酸のヨウ素価が50以上である請求項2に記載の塗布組成物。

6. 前記金属触媒が、ナフテン酸塩および／またはオクチル酸塩である請求項2に記載の塗布組成物。

7. 前記金属触媒が、ナフテン酸塩および／またはオクチル酸塩である請求項3に記載の塗布組成物。

8. 金属触媒が、酸化硬化型樹脂に対して、金属分換算で0.05～0.5質量%の割合で含有するものである請求項1～7のいずれかに記載の塗布組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/06981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D5/08, C09J201/00, E04C5/08, E04G21/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D201/00, C09D5/08, C09J201/00, E04C5/08, E04G21/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 273654 A1 (SHINKO WIRE CO., LTD.), 13 November, 1987 (13.11.87), Claims & JP 63-167836 A & US 5149385 A & US 5254190 A	1-8
X	US 4929650 A (Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 May, 1990 (29.05.90), Claims & JP 64-031873 A & EP 302649 A1	1-8
X	US 6387310 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 May, 2002 (14.05.02), Claims & JP 2001-9825 A & EP 1048682 A2	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
27 June, 2003 (27.06.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 50-148433 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 November, 1975 (28.11.75), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-181574 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-172570 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims (Family: none)	1-8
Y	US 4505954 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 19 March, 1985 (19.03.85), Claims & JP 59-123571 A & GB 2133313 A & FR 2538274 A & DE 3346764 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06981

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-8 is the composition described in claim 1, i.e., "a coating composition for stressing materials for prestressed concrete which is to be applied to the surface of a stressing material for prestressed concrete and comprises an oxidation-curing type resin modified with a fatty acid and a metal catalyst accelerating the curing of the resin, characterized in that the curing time of the resin has been regulated so that the stressing material for prestressed concrete can produce its stressing effect after the lapse of 30 days from concrete casting." However, the following international search revealed that the common matter does not involve an inventive step (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06981

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

because it can be easily attained by persons skilled in the art based on any of the inventions disclosed in the documents shown in the attached sheet or based on a combination of these which is obvious to persons skilled in the art. Consequently, the common matter cannot be regarded as a special technical feature in the meaning of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Furthermore, any other common matter is not considered to be a special technical feature. Therefore, claims 1-8 cannot be considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D 5/08, C09J201/00, E04C 5/08,
E04G 21/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09D201/00, C09D 5/08, C09J201/00, E04C 5/08,
E04G 21/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 273654 A1 (SHINKO WIRE CO. LTD) 1987. 1 1. 13, Claims & JP 63-167836 A & US 5149385 A & US 5254190 A	1-8
X	US 4929650 A (Mitsui Sekiyu Kagaku Kogyo Kabushi -ki Kaisha) 1990. 05. 29, claims & JP 64-031873 A & EP 302649 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.06.03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和

4V

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6387310 A (Mitsui Chemicals, Inc.,) 200 2.05.14, claims &JP 2001-9825 A &EP 1048682 A2	1-8
Y	JP 50-148433 A (関西ペイント株式会社) 197 5.11.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-181574 A (関西ペイント株式会社) 20 01.07.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-172570 A (関西ペイント株式会社) 20 01.06.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
Y	US 4505954 A (Dai Nippon Toryo Co.,Ltd.,) 198 5.03.19, claims &JP 59-123571 A &GB 2133313 A &FR 2538274 A &DE 3346764 A	1-8

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-8に共通な事項は、請求の範囲1に記載された「プレストレストコンクリート緊張材の表面に塗布して用いられる組成物であって、この組成物は、脂肪酸で変性された酸化硬化型樹脂および当該樹脂の硬化を促進する金属触媒を含むものであり、コンクリート打設後30日以降にプレストレストコンクリート緊張材による緊張が発揮できるようにその硬化時間が調整されたものであることを特徴とするプレストレストコンクリート緊張材用塗布組成物」であるが、下記国際調査の結果、上記共通の事項は、別紙に記載された各文献に開示の発明ないしそれらの当業者に自明な組合せに基づき、当業者が容易に発明し得るものであり、進歩性を有しておらず、PCT施行規則13.2における特別な技術的特徴であるとはいえない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第II欄の続き)

また、他に特別な技術的特徴となりうる共通の事項が存在するものとも認められないから、請求の範囲1-8が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であると認めることができない。